



EESTI MAAÜLIKOOL  
Põllumajandus- ja keskkonnainstituut

**Karoliina Sreiberg**

**MIKROPLAST MULLAS**

**MICROPLASTIC IN THE SOIL**

Bakalaureusetöö  
Keskkonnakaitse õppekava

Juhendaja: professor Endla Reintam, *PhD*

Tartu 2021

Eesti Maaülikool Kreutzwaldi 1, Tartu 51006		Bakalaureusetöö lühikokkuvõte	
Autor: Karoliina Sreiberg		Õppekava: Keskkonnakaitse	
Pealkiri: Mikroplast mullas			
Lehekülgi: 33	Jooniseid: 5	Tabeleid: 1	Lisasid: 1
<p>Õppetool: Mullateaduse õppetool</p> <p>ETRIS-e teadusvaldkond ja CERCS-i kood: 1. Bio- ja keskkonnateadused 1.6. Põllumajandusteadus; B410 Mullateadus</p> <p>Juhendaja: Endla Reintam</p> <p>Kaitsmiskoht ja aasta: Tartu, 2021</p>			
<p>Töö eesmärgiks oli uurida põllumajanduslikes muldades kasutuses olevate muldade mikroplasti olemasolu FTIR spektroskoopia abil ning hinnata mikroplasti olemasolu uuritud muldades. Töös analüüsiti kolm mulda – aiast võetud muld, lillepeenrast võetud muld ning looduslik muld, lisaks uuriti puhta PE plasti näidist, rehvipuru ning plastisegu, mis spektromeetrisse üksikhaaval paigutati. FTIR spektroskoopia määrab keemilisi ühendeid, mis kuuluvad erinevatesse süsiniku ühenditesse, mis on erinevate omadustega ja keerulise keemilise struktuuri ja ülesehitusega. Igale molekulstruktuuri fragmendile on iseloomulik neile omane võnkumine ja seega ka neeldumisaal IR spektris. FTIR spektroskoopia analüüsimeetodi abil saab hinnata peaaegu kõiki proove, kuid üks eeldus on, et proovid peavad olema kuivad. Kuivad proovid annavad FTIRga erinevate ühendite olemasolu paremini välja. Töös kasutati kirjandusliku analüüsi (erinevate muldade võrdlus ja meetodite kirjeldused) kui ka praktilist mikroplasti määramist mulades (FTIR meetod). Niiskete ja kuivade proovide tulemused erinesid neeldumise intensiivsuses – neeldumine intensiivsem niisketes proovides. Molekulis saab eristada võnkumisi, milles annavad tooni mõned konkreetsed aatomid või nende rühmad. Teiste aatomite roll nende võnkumiste juures ei ole märkimisväärne. Looduslikus muldas ei ole mikroplasti tuvastatud, kuna ainsaks inimtegevuseks on kord aastas heina niitmine. Samas sarnaselt mikroplastile süsiniku ja vesiniku aatomite neeldumine toimub erinevatel lainepikkustel. Tulemuste põhjal võib järeldada, et mikroplastile iseloomulikud aatomid esinevad uuritud muldades kas vähesel või rohkemal määral, samuti ka erinevates plastides toimus intensiivsem neeldumine, mis näitasid vesiniku ja süsiniku aatomite olemasolu.</p>			
Märksõnad: FTIR, määramismeetodid, plasti ühendid, neeldumine			

Estonian University of Life Sciences Kreutzwaldi 1, Tartu 51006		Abstract of Bachelor's Thesis	
Author: Karoliina Sreiberg		Curriculum: Environmental Protection	
Title: Microplastic in the soil			
Pages: 33	Figures: 5	Tables: 1	Appendixes: 1
Chair: Chair of Soil Science Field of research and (CERC S) code: 1. Bio and environmental Sciences 1.6. Agriculture; B410 Soil Science Supervisor: Endla Reintam Place and date: Tartu, 2021			
<p>The aim of this study was to analyse the presence of microplastics in soils used in agricultural soils by FTIR spectroscopy and to evaluate the presence of microplastics in the studied soils. In this study the used three soil samples – soil taken from a garden, soil taken from a flower bed and natural soil, in addition, a sample of pure PE plastic, tire debris and a plastic mixture, which were placed in the spectrometer one by one. FTIR spectroscopy identifies chemical compounds belonging to different carbon compounds with different properties and complex chemical structures and structures. Each fragment of the molecular structure is characterized by its inherent oscillation and thus the absorption region in the IR spectrum. The FTIR spectroscopic analysis method can evaluate almost all samples, but one assumption is that the samples must be dry. Dry samples give a better indication of the presence of different compounds by FTIR. The results of wet and dry samples differed in the intensity of absorption - the absorption was more intense in wet samples. The molecule can be distinguished from oscillations in which some specific atoms or groups of atoms set the tone. The role of other atoms in these oscillations is not significant. No microplastics have been identified in natural soils, as the only human activity is to mow hay once a year. However, similar to microplastics, the absorption of carbon and hydrogen atoms occurs at different wavelengths. Based on the results, it can be concluded that the atoms characteristic of the microplast are present in the studied soils to a lesser or more extent, as well as more intense absorption took place in various plastics, which showed the presence of hydrogen and carbon atoms.</p>			
Keywords: FTIR, methods of determination, plastic compounds, absorption			

# SISUKORD

SISSEJUHATUS	5
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	7
2. PLASTI LIIGID JA KOGUSED	9
2.1 Põllumajandusplast Eestis	9
2.2 Polümeeride identifitseerimine mullas	11
2.3 Mikroplasti kahjulik mõju mulla struktuurile ja viljakusele	12
3. METOODIKA	13
3.1 Enamkasutatavad meetodid mikroplasti tuvastamiseks	13
3.2 Mullaproovide kogumine ning käitlemine	14
3.3 Mullaproovide markeerimine	17
3.4 Mullaproovide kuivatamine	17
3.5 Võõrised	17
3.6 Mõõteriistad ja seadmed	18
3.7 Andmete analüüs	18
4. TULEMUSED JA ARUTELU	19
4.1 Kirjandusliku analüüsi tulemused erinevatel mullatüüpidel	19
4.2 Määramised laboris – niiskete muldade proovide tulemused	21
4.3 Määramised laboris – kuivade muldade proovide tulemused	23
4.4 Määramised laboris – erinevate plastide proovide tulemused	24
5. KOKKUVÕTE	26
KASUTATUD KIRJANDUS	28
LISAD	31
LISA 1. FTIR spektroskoopia lainepikkuste neeldumised, neeldumiste intensiivsus, keemilise ühendide sisedus ja kasutatud allikad	32

## SISSEJUHATUS

Viimastel aastatel on teadusringkonnad tõestanud plastist tekitavat keskkonnaohtu. Plastist tulenevad probleemid jõudsid lõpuks ühiskonnani ning selle tulemusena hakkasid poliitikakujundajad koostama esimesi määrusi probleemi leevendamiseks (nt EL direktiiv 2019/904). Esimestel aastatel kestis arutelu veeökosüsteemide reostusest mikroplastist (osakesed läbimõõduga alla 5 mm), kuna teadlased jälgisid saasteaineid mereökosüsteemides. Nelja aastakümne pärast avastasid mullateadlased, et mikroplasti leidub ka maapealses keskkonnas. Tänapäeval töötavad mullateadlased endiselt probleemi ja selle tagajärgede paremaks mõistmiseks, keskendudes peamiselt probleemi suuruse (st esinemissageduse ja võimalike mõjude) määramisele (Corradini *et al* 2020). Hinnanguliselt oli maismaale lastud aastane plastik 4 – 23 korda suurem kui ookeanidesse lastud. Muldade mikroplastiline reostus on aga suures osas tähelepanuta jäetud. Üheks peamiseks põhjuseks, et mullas olevate mikroplastide jaoks sobiv analüütiline meetod on endiselt kättesaamatu (Li *et al* 2019).

Plastikut kasutatakse kogu maailmas laialdaselt erinevatel eesmärkidel. Nende valmistamine on suhteliselt odav, vormitav, suhteliselt tugev, lagunemisele vastupidav ja suhteliselt kerge, mis rõhutab laialdast kasutamist pakendites, tekstiilides, ehitusmaterjalides, majapidamistarbetes ja sõidukites. Kolm enim toodetud plastiku tüüpi on polüetüleen (PE), polüpropüleen (PP) ja polüvinüülkloriid (PVC). Ainuüksi pakendite ja konteinerite kategooria moodustas 14 miljonit tonni 2017. aastal Ameerika Ühendriikides toodetud 35,4 miljonist tonnist plastist, kusjuures ülemaailmne plasti toodang oli 2017. aastal 348 miljonit tonni (Jacques, Prosser 2020).

Pinnases leiduvaid võimalikke plastide allikaid vaatasid hiljuti läbi mitmed uuringud. Plastkile multšimist, reoveesette ladestamist, komposti kasutamist, reovee niisutamist ja üleujutamist, autorehvide prahti ja atmosfääri sadestumist peeti mulla keskkondade mikroplastide peamiseks panustajateks (Li *et al* 2019).

Töö eesmärgiks oli uurida põllumajanduslikes muldades kasutuses olevate muldade mikroplasti olemasolu FTIR spektroskoopia abil ning hinnata mikroplasti olemasolu uuritud muldades. Käesoleva bakalaureusetöö eesmärkideks on:

- 1) Kuidas mikroplast mulda satub ning millest see koosneb? (kirjanduse põhjal)
- 2) Kui palju võib mullas mikroplasti olla? (kirjanduse põhjal ja labori põhine)
- 3) Kuidas mikroplasti olemasolu mullas kindlaks teha? (labori põhine)

Töö hüpoteesiks on: FTIR meetodi abil on võimalik tuvastada mikroplastile iseloomulike ühendite olemasolu muldades.

Bakalaureuse töö sisuline osa koosneb neljast peatükist, milleks on kirjanduse ülevaade, plasti liigid ja kogused, meetoodika, tulemused ja arutelu. Esimeses peatükist antakse üldine ülevaade plasti kogustest ja tekkekohtadest Eesti kui ka välismaa näitel. Teises peatükis kirjeldatakse plasti liike ja koguseid (kui palju kasutatakse ja kui palju ringlusesse võetakse). Eesti puhul käsitletakse ka põllumajandusplasti koguseid ja ringlussevõttu jäätmeseaduse kohapealt. Kolmandas peatükis vaadeldakse erinevaid meetodeid mikro/nano plasti määramiseks mullas, kirjeldatakse mullaproovide käitlemist ning andmete analüüsi FTIR põhimõtet. Neljandas peatükis võrreldakse omavahel kuivade ja niiskete proovide tulemusi ja võrreldakse erinevaid plastiliikide tulemusi ja antakse omapoolne hinnang mikroplasti esinemisele.

Autor tänab töö juhendajat Endla Reintami, kelle hindamatu toetuse ja kaasabil käesolev töö valmis. Suured tänud ka laboris abistamise ja asjalike nõuannete eest Sandra Pärnpuu ja Endla Reitamile ning puhta plasti näidiste eest professor Mait Kriipsalule.

## 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Mikroplast koosneb süsiniku ja vesiniku aatomitest, mis on omavahel seotud polümeeriahelates. Mikroplastis on tavaliselt ka muid kemikaale, nagu ftalaadid, polübroomitud difenüüleetrid (PBDE-d) ja tetrabromobisfenool A (TBBPA), ning paljud neist keemilistest lisainetest leostuvad pärast keskkonda sattumist plastidest välja (Plantscienceoou 2021). Kraanikausist või pesumasinast jõuab mikroplast torude kaudu kanalisatsiooni ja sealt edasi reoveepuhastisse. Veepuhastusjaamad ei suuda piisavalt efektiivselt mikroprügi veest eraldada ja nii jõuab mikroplast koos heitveega lõpuks veekogudesse. Läänemere piirkonnas läbi viidud uuringu kohaselt uhutakse majapidamistest aastas reovette 130 tonni mikroplastigraanuleid, millest 40 tonni jõuab lõpuks merre (Kotkas 2016).

Eesti ettevõtted lisavad kosmeetika - ja hügieenitoodetesse mikroplaste paljudel erinevatel põhjustel. Mikroplast võib toodetes olla nii silmale raskesti eristatava tolmpeenike puru kui ka silmale nähtavate värvikirevate graanulite kujul, mis näevad efektsed välja ja meelitavad ostma. Mikroplasti leidub kõikjal, näiteks hambapastades, šampoonides, küünelakkides, päiksekaitsekreemides, lauvärvides, juukselakkides ja mujalgi. Mikroplast võib olla koorivaks aineks näopesuvahendis või siis aitab see saavutada vajalikku tekstuuri ihupiimades, kreemides ja meikimis toodetes. Plastik on niivõrd odav ja küllaltki vastupidav materjal, seetõttu kasutataksegi seda niivõrd laiaulatuslikult. Plastikule on lihtne anda sobiv suurus, värv ja kuju. Lisaks võib plastiku kasutamine aidata pikendada toote säilivusaega (*Ibid*).

Saksamaal viidi läbi mikroplasti teemaline uuring, mille põhjal koostati pikk nimekiri mikroplasti sisaldavatest toodetest. Mikroplasti kasutavad oma toodetes mitmed Eesti turul tegutsevad kuulsad firmad: *Johnson & Johnson, L'Oréal, Nivea, The Body Shop, Yves Rocher, Eucerin, Neutrogena, Dove, Palmolive, Max factor* ja *Maybelline* (*Ibid*).

Samas on positiivseid märke mitme riigi seadusandluses, teadlikud kodanikud ja kodanikeühendused, on suutnud survestada valitsust mikroplastide kasutamisele karmid

piirangud kehtestama. Mikroplastide kasutamine ja seda sisaldavate toodete müümine on keelatud juba mitmel pool maailmas – Hollandis, Austrias, Rootsis, USA-s ja Kanadas (*Ibid*).

Umbes pool kogutud näidistest pärinesid autorehvidest, vähemal määral ka piduriklotside ja piduriketaste koostisest. Vihmavesi uhub teedelt ja tänavatelt rehvipuru merre ning sealt jõuab see kalade, loomade ning ka teiste elusolendite organismi. Tänapäevased autorehvid koosnevad ligikaudu 19 protsendi ulatuses looduslikust ja 24 protsendi jagu sünteetilisest kummist, mis on polümeer ehk plast. Ülejäänud osa moodustavad metall ja muud komponendid (Root 2020).

2013. aastal Kanadas läbi viidud *Tire Steward Manitoba* uuring näitas, et sealmail populaarsed kastikad tekitavad oma keskmise kasutusea 6,33 aasta jooksul ligemale 1,13 kg (2.5 lbs) rehvipuru. Kõige rohkem rehvipuru ühe elaniku kohta “toodavad” ameeriklased: USA-s tekib igal aastal ligikaudu 1,8 mln-t tonni mikroplasti. Kui suur osa sellest veekogudesse jõuab, oleneb mitmetest asjaoludest, nii asukohast kui ka ilmast, näiteks sademete hulgast (*Ibid*).

Eesti tootjavastutus seadus näeb ette, et vanarehvide kogumispunktid peavad olema kõikjal asulates, kus elab 1500 ja rohkem inimest. Eesti Energia hakkas mullu valmistama vanarehvidest kütteõli (Keskkonnaministeerium 2021).



## **2. PLASTI LIIGID JA KOGUSED**

Mikroplasti võib jaotada primaarseks ja sekundaarseks. Suur osa meredes olevast mikroplastist on sekundaarset päritolu, ehk on tekkinud suuremate plastosakeste lagunemise ja fragmenteerumisega (nt hüljatud kalavõrkude lagunemine meres). Primaarne mikroplast sisaldab juba väikese mõõtmelisena toodetud plastosakesi, mida kasutatakse nt isiklikes hügieenivahendites, kosmeetikatoodetes, abrasiivsete materjalidena või vabastatakse keskkonda läbi erinevate toodete kulumise (rehvipuru, teekatte märgistus) või kasutamise (sünteetilised tekstiilid). Umbes 2/3 kogu primaarsest mikroplastist pärineb rehvide kulumisest ja sünteetiliste tekstiilide pesemisest. Primaarne mikroplast satub merre peamiselt läbi äravoolu (jõed, sadeveed), reoveepuhastusjaamade heitvee, puhastamata reovee sissevoolu, tööstusliku heitvee või tegevuse (laevakerede puhastamine), tuule transpordi (Lind jt 2018). Sekundaarsed mikroplastid moodustuvad suuremate plastide lagunemisel. See protsess hakkab juhtuma siis, kui suurem plastik läbib ilmastikutingimusi, näiteks kokkupuutel lainega, tuule hõõrdumise ja päikesevalguse ultraviolettkiirgusega (Plantscienceoou 2021).

Arvestuslikult lisandub ookeanidesse igal aastal 1,45 miljonit tonni mikroplasti, millest 77% pärineb kodumajapidamistest (sisaldab ka reisijate transporti) ning 23% tööstusest (sisaldab ka kaubavedu) (Lind jt 2018).

### **2.1 Põllumajandusplast Eestis**

Eestis kehtiv jäätmeseadus kehtestab nn probleemtoodetele tootjavastutuse põhimõtte, mis tähendab, et tootja on kohustatud tagama tema valmistatud, edasimüüdud või sisseveetud probleemtoodest tekkivate jäätmete kokku kogumise ja nende taaskasutamise või kõrvaldamise. Probleemtooted on kõik tooted, mille jäätmed võivad põhjustada kõrgendatud riske inimese tervisele ja keskkonnale. Siiani on reguleeritud probleemtoodete käitlust koos teiste ohtlike jäätmetega, kuid nende kõrgendatud riskist tulenevalt tuleb nende käitlemisele täiendavat tähelepanu pöörata (Jäätmeseadus RT I 2004, 9, 52).

Probleemtooted on:

- 1) patareid ja akud;
- 2) mootorsõidukid ja nende osad;
- 3) rehvid;
- 4) elektri - ja elektroonikaseadmed ning nende osad;
- 5) põllumajandusplast.

Põllumajandusplasti (jäätmekood 02 01 04) koguti 2016. a 38,6 tonni. Põllumajandusplasti kogutakse peamiselt otse ettevõtete juurest. Tootja on kohustatud põllumajandusplasti jäätmed piiramata koguses tasuta tagasi võtma:

- 1) põllumajandusplasti kasutajalt;
  - 2) kohalikul omavalitsuselt;
  - 3) kohaliku omavalitsuse jäätmejaama lepingu alusel haldavalt jäätmekäitlejalt.
- Põllumajandusplasti liigiti kogumise edendamiseks tuleb teostada järelevalvet tootjatele pandud kohustuste täitmise üle ja teavitada regulaarselt põllumajandusplasti kasutajaid põllumajandusplasti tasuta äraandmise võimalustest.

Tootja on kohustatud tasuta tagasi võtma enda poolt turule lastud põllumajandusplastist tekkinud jäätmed. Põllumajandusplasti tagasivõtmise võib tootja täies ulatuses korraldada plasti kasutajate kaudu. Sellegipoolest on tal ka kohustus tagada, et olemas oleks vähemalt üks plastijäätmete vastuvõtu koht igas maakonnas. Vastuvõtukoht ei pea olema sel- leks eraldi loodud rajatis. Kogumist saab organiseerida olemasolevate jäätmejaamade või muude jäätmekäitlusrajatiste kaudu (*Ibid*).

Tootja kohustus on kokku koguda kalendriaastas vähemalt 70% eelmisel kalendriaastal turule lastud põllumajandusplasti massist, mis tuleb esimest korda teha 2014. aasta 1. maiks. Samas, isegi kui see sihtmäär on täis, peab tootja jäätmed vastu võtma, kuni on kogunud eelneval kalendriaastal turule lastud põllumajandusplasti massiga võrdse hulga plastijäätmeid. Kogutud plast tuleb täies ulatuses taaskasutada. Kogutud plastist, sõltumata selle liigist, tuleb alates

2014. a algusest taaskasutada – müüa ümbertöötlemiseks – ringlussevõtu teel vähemalt 50%. Ülejäänud põllumajandusplasti jäätmeid võib näiteks energiakasutusena põletada (*Ibid*).

Tootjavastutuse regulatsiooni kohaselt vastutab tootja jäätmete eest kuni lõpuni, s.t kuni need on antud üle lõppkäitlejale, kes jäätmed taaskasutab. Vastutusest vabanemiseks ei piisa sellest, kui anda üle jäätmed vedajale, kes viib need taaskasutusse. Tootja peab suutma tõendada, et kogutud jäätmed on taaskasutatud. Tootja võib täita tootjavastutusega seotud kohustusi üksi või koos teiste tootjatega. Tootjavastutusorganisatsiooni kuuluv üksik tootja ei ole vastutav probleemtoodetest tekkinud jäätmete kogumise ja taaskasutamise sihtarvude täitmise ning probleemtooteregistrile andmete edastamise eest (*Ibid*).

Seega – kui tootja kuulub tootjate ühendusse, ei ole tal vaja luua jäätmete kogumise kohta igasse maa- konda, jälgida kogumise ja taaskasutamise määrade täitmist ega esitada andmeid probleemtooteregistrisse. Neid ülesandeid täidab tema eest tootjavastutusorganisatsioon, mis on soovitatav luua. Tootjal ei ole sellisel juhul ka kohustust omada rahalist tagatist jäätmete kogumise ja taaskasutamise täitmise tagamiseks (*Ibid*).

## **2.2 Polümeeride identifitseerimine mullas**

Mikroplastide tuvastamine on reostuse allikal väga oluline etapp. Tavaliselt otsitakse mikroplastide polümeere nagu polüetüleen (PE), polüpropüleen (PP), polüamiid (PA), polüstüreen (PS), polüvinüülkloriid (PVC) ja polüester (PET). PE ja PP on polümeeri tüübid, mis esinevad sagedamini. Näiteks Xinjiangi provintsi põllumaadel on PE-plastist multšimine valdav mikroplast. Šveitsi üleujutus muldade mikroplast, st lammimuldade, mida perioodiliselt ujutavad üle jõed ja järved, kus PE on kõige tavalisem polümeer, järgnesid PA, PS ja PVC. Polüetüleen (PE) moodustab 75% kogu polümeeridest, järgnevad PP (18%) ja PA (5%) Hangzhou lahes. Shanghai ja Franconia pinnases leidub kõige rohkem PP ja PE. Lisaks PET-le ja PE-le hõlmavad põllumajanduses tavaliselt kasutatavad identifitseeritud polümeerid nagu PP ja PVC (Yang, *et al* 2021).

Lisaks sellele, et polüestrit (PET) on kõige rohkem toodetud, kasutatakse polüestrit laialdaselt ka toodete pakendamisel ja plastpudelites. Polüamiidi kasutatakse peamiselt sünteetilistes

kiududes. Veelgi enam, PVC-l on kõige suurem mikroplastide osakaal (80%) Sydney jäätmekäitlus kohast kogutud pinnas. Pealegi puudub selge määratlus ühenditele, mida vaadeldavas kirjanduses on nimetatud mikroplastidena, sealhulgas näiteks looduslik lateks, tsellofaan ja sünteetiline kumm (*Ibid*).

## **2.3 Mikroplasti kahjulik mõju mulla struktuurile ja viljakusele**

Mikroplast võib mõjutada mulla biofüüsikalisi omadusi, mõjutades pH-d, mulla struktuuri, mulla viljakust ja toitainete ja vee sisaldust (Yang *et al* 2021).

Praegu ei ole liiga palju teavet selle kohta, kuidas taimed reageerivad mikroplastide olemasolule. Hiljutine uuring näitab, et mikroplastide lisamine muudab mulla füüsikalisi parameetreid, mõjutades seeläbi hüdrodünaamikat ja mikroobide aktiivsust ning mikroplastide mõju mullale sõltub mikroplasti osakeste kujust ja suurusest. On teada, et polüetüleen (PEHD), polüestri (PET), polüpropüleen (PP) ja polüstireeni (PS) olemasolu väheneb mulla puistetihedust. Mikroplastide kogunemine võib hävitada ka mulla struktuurse terviklikkuse, põhjustades kuivamise ja lõhenemist mulla pinnal. Lisaks põhjustab mikroplastide olemasolu mulla füüsikalistes ja keemilistes parameetrites muutusi, mis muudavad juurestikku ja vegetatiivset faasi ning mõjutavad seega taimede kasvu (*Ibid*).

Edaspidi jõuab mikroplast mulda, kus võib suurendada orgaaniliste saasteainete liikuvust, vähendades looduslike muldade sorptsioonivõimet. Seetõttu võivad need orgaanilised saasteained imbuda põhjavette või muudesse ümbritsevasse vee allikatesse ja tekitada inimestele suurt ohtu. Hiljutine uuring on näidanud, et PS-mikroplast võib imenduda salati juurtesse ja seejärel sattuda vartesse ja lehtedele. Lõpuks ulatub mikroplasti levik mulla loomastikuni ja inimeste toiduahelasse (mikroplastiga saastunud joogivesi ja toidud) (Li *et al* 2019).

### 3. METOODIKA

#### 3.1 Enamkasutatavad meetodid mikroplasti tuvastamiseks

Eesmärgiks on kõigepealt tuvastada mikroplast mikroskoobi all ja kinnitada seejärel spektroskoopiate ja termodünaamiliste meetoditega, nagu *Fourier* transformatsiooni infrapunapektroskoopia (FTIR) või *Raman*-spektroskoopia ja pürolüüsi gaasikromatograafia-massispektromeetria (Pyr-GC-MS) (Yang *et al* 2021).

Mullaproovid peavad kuivama ja olema sõelutud < 2 mm. Iga kogutud mikroplasti osakesed loendatakse kaks korda. Objektid läikivate pindadega, tugevate värvide ja teravate geomeetriliste kujudega peetakse mikroplastilisteks osakesteks. Üheks võimaluseks on kasutada mikroplastsete osakeste loendamiseks visuaalset identifitseerimis - ja sorteerimismeetodit. Enamik uuringuid koguvad pinnaseproove väikeste proovivõtu ühikutega (5 × 5 cm, 10 × 10 cm, 20 × 20 cm), samas kui mõned uuringud koguvad suurte pindalaühikutega proove (Corradini *et al* 2020).

Põllumajanduslike muldade uuringutes on proovivõtu sügavus soovitatav 0-30 cm. Mullaproovid säilitatakse tavaliselt sellistes nagu *Ziplock* kottides ja/või klaaspudelides. On soovitatav kasutada mitte plastist valmistatud tööriistu, näiteks alumiiniumfooliumi kotid ja klaas / metall pudelid, mida saab kõrgetel temperatuuridel kasutada võimalike mikroplastide kõrvaldamiseks (Yang *et al* 2021).

Esiteks pinnaseproovid peavad olema kuivad ja sõelutud. Teiseks on tarvis kõrvaldada orgaaniline aine, mis on segatud ja lisatud mikroplastiliste osakestega. Kolmandaks, mikroplastsete osakeste eraldamine on kõige sagedamini kasutatav strateegia. Lõpuks potentsiaalsed mikroplastid tuleks visuaalselt tuvastada mikroskoobi all ja seejärel kontrollida *Fourieri* teisendus infrapuna (FTIR) ja *Raman* spektroskoopia. Kogutud mulla proove säilitatakse tavaliselt laboris 4°C juures ja kuivatatakse enne analüüsi. See protseduur võimaldab võrrelda mikroplastide tegelikku kontsentratsiooni pinnases, ilma et mulla niiskus mõjutaks (*Ibid*).

Kuid visuaalne kontroll võib põhjustada suurt eksimust, eriti väiksemate kiudude puhul. Seetõttu FTIR ja mikro-FTIR ( $\mu$ -FTIR), nõrgestatud täieliku peegeldumise FTIR (ATR-FTIR) ja fookus tasapinna massiivi FTIR (FPA-FTIR) näitab oluliselt paremini mikroplastide olemasolu. Need infrapuna spektroskoopilised seadmed võimaldavad mikroplasti avastada alla 5-10  $\mu$ M.  $\mu$ -FTIR võib tuvastada mikroplastide teatud paksusega ja selle avastamine võib olla kuni 10  $\mu$ m. ATR-FTIR-i rakendamine võib ära kasutada tugevat signaali-müra suhet. Kahjuks ATR-FTIR põhjustab mikroplastide kadumist. *Raman* spektroskoopia on veel üks paljutõotav tehnoloogia mikroplastide tuvastamisel. Mikroskoobiga ühendamisel võib see tuvastada väiksemaid kui 1  $\mu$ m suuruses osakesi. Samuti suur eelis *Ramani* spektroskoopia on see, et see võib analüüsida märgproove ja samaaegselt tuvastada täiteaineid või pigmente (*Ibid*).

### 3.2 Mullaproovide kogumine ning käitlemine

Mullad olid võetud juhendaja aia – ja lillepeenralt, samuti võeti võrdluseks looduslikku mulda ja lillepeenra kõrval olev muru muld (Joonis 1). Muld on pärit Harjumaalt, Ohtu külast, kus looduslikult levivad peamiselt erineva koreselisuse astme ja niiskusraamiga rähkmullad (K). Looduslik muld on pärit looduslikult rohumaa, kus ainsaks inimõjaks on kord aastas heina niitmine. Mulda ei segata. Lillepeenra kõrval olevat muru väetatakse aeg-ajalt mineraalväetistega, kuid otsest segamist ei teostata. Sinna satub lisamaterjali peenra korrastamisel. Peenart on kasutatud 6 aastat suvelilled ette kasvatamiseks ning seal on kasutatud külvi-/istutusaegselt Bioponi suvelilled osmocote tehnoloogial põhinevat graanulväetist. Osmocote – on polümeerid, mis sõltuvalt temperatuurist soojemates oludes paisub ja avad kihis muutuvad suuremaks, külmas väiksemaks, mis reguleerib toitainete vabanemist.



**Joonis 1.** Uuritud mullad: nr 1 – looduslik muld, nr 2 – aiast võetud lillepeenra muld, nr 3 – aiast võetud muld.

Väetis on plastgraanulites, kust toitained vabanevad aeglaselt taime kasvuperioodi jooksul. Graanulid on tervete teradena eristatavad ka aasta pärast kasutamist. Graanuleid uuriti FTIR analüüsiga eraldi ja vaadeldi nende tulemuste erinevust mullaga. Graanulid kõrvaldati eraldi mullast ning puhastati mullast destilleeritud vee abil. Eesmärgiks oli võimalikult täpne tulemus FTIR meetodi abil (Joonis 2).





**Joonis 2.** Aiast võetud lillepeenra mulla puhastatud graanulid.

Mullad olid kogutud läbipaistvatesse kottidesse 18. aprillil 2021 a. Esimesed proovid tehti analüüsi kuupäeval – 19. aprillil 2021 a., kus proovid olid välitingimuste niiskuse juures. Järgmine päev võrreldi kuivade ja niiskete proovide vahet ja tulemusi.



### 3.3 Mullaproovide markeerimine

Mullaproovid markeeriti enne proovide Maaülikooli laborisse jõudmist vastavalt sellele, kust mulda võeti. Mullakogused olid erinevad:

- 1) Aed lillepeenra muru – kokku kogus 565,8g;
- 2) Aed – muru – 388,4g;
- 3) Looduslik muld – 130,7g.

Mulla kogused jaotati neljaks võrdseks osadeks vastavalt sellele, kui palju oli igat mulda.

- 1) Aed lillepeenra jagatud kogused:  $141,45\text{g} \times 4 = 565,8\text{g}$
- 2) Aed – muru kogused:  $97,1 \times 4 = 388,4\text{g}$
- 3) Looduslik muld:  $32,6\text{g} \times 4 = 130,7\text{g}$

### 3.4 Mullaproovide kuivatamine

Mullaproovid segati esmajärjekorras läbi, et suured osakesed üksteisest eraldada. Muld asetati kuivama ajalehepaberi peale. Kuivamise kestvus oli 24 tundi toatemperatuuril ning vahepeal mulla ei ole segatud.

### 3.5 Võõrised

Kuna töö eesmärgiks on aru saada, millises mullas esineb mikroplasti ning kui suures osas, siis võõriseid ei ole eraldi kokku kogutud. Küll aga kõik läikivad objektid olid silmaga nähtavad, eeldusel, et tegemist on mikroplastiga.

Aed lillepeenra mulla sees olid väikesed graanulid läbimõõduga 5mm kollaka värviga. Mulla seest eraldati teatud kogus graanuleid ja puhastati destilleeritud veega. Eesmärgiks oli uurida, kas graanulis on samuti mikroplasti või mitte.

### 3.6 Mõõteriistad ja seadmed

Kaalud: Kern PLS/PLJ, täpsusklass 0,01.

Spektromeeter: Thermo Scientific Nicolet iZ10.

Analüüsid tehti PKI, Mullateaduse õppetooli, mullafüüsika laboris.

### 3.7 Andmete analüüs

FTIR ehk *Fourier* teisendusel põhinev infrapunaspektroskoopia on analüüs, kus mõõdetakse tahkise kiirgamis – või neeldumisspektreid infrapunase kiirguse piirkonnas. Võimaldatav uurimiskiirkond on üpris lai. Spektrid annavad aimu materjali sisemistest keemilistest sidemetest. Oluline on märkida, et spektrid saadakse *Fourier* teisenduseks nimetatava matemaatilise töötlemise tulemusena (Tumanov 2017). Antud töös proovitakse analüüsiga leida märke, mis viitaksid mikroplasti olemasolule mullas. Eelkõige on huviorbiidis polüetüleen (PE), polüpropüleen (PP), polüamiid (PA), polüstüreen (PS), polüvinüülkloriid (PVC) ja polüester (PET). Analüüsiks asetati imeväike kogus neljast võrdsest osadeks jaotatud mulla kogusest, samuti võrreldi huvi pärast ka rehvipuru, PE ehk polüetüleeni, plastisegu proove, mis spektromeetrisse ükshaaval paigutati. Proov paigutatakse pinna peale, surudes seda kõrge rõhuga vastu pinda. Peale igat analüüsi on vajalik pinna puhastamine etanooliga ( $C_2H_5OH$ ), et tulemused oleksid võimalikult täpsed. Spektrogramm joonistub arvutisse graafikuna. Graafikus on välja toodud teatud funktsionaalset gruppi iseloomustava lainearvu (lainete arv ühes sentimeetris) vastavus laine absorptsiooniga protsentides (*Ibid*).

## **4. TULEMUSED JA ARUTELU**

### **4.1 Kirjandusliku analüüsi tulemused erinevatel mullatüüpidel**

Kirjandusallikate põhjal võrreldes erinevaid uuringuid, milles kasutati samu mõõtühikuid, erinesid oluliselt mikroplastide arvukus mullas. Analüüsimeetodite usaldusväärsuse kontrollimiseks viisid teadlased läbi taastamiskatsed. See tähendab, et puhtale mulla - või liiva proovile lisati teadaoleva koguse mikroplasti. Neid proove töödeldi vastavate ekstraheerimise meetoditega. Seejärel saab mikroplastide saagise määra arvutada esialgse koguse ja ekstraheerimise põhjal lõpliku koguse (Li *et al* 2019).

Näiteks on Yunnani provintsi suurimad kontsentratsioonid seotud suurema reoveesette kasutamisega ja reoveega kastmisega (*Ibid*). Teine võimalik põhjus on seotud erinevate analüüsimeetoditega. Ehkki ekstraheerimise protseduuri kontrollimiseks tehti igas uuringus taastamiskatsed, kasutati suhteliselt suuri plastosakesi. Seega ei tohiks eirata erinevate analüüsimeetodite põhjustatud erinevusi (*Ibid*) (Tabel 1).

**Tabel 1.** Mikroplastide uurimine muldades

Asukoht	Pinnase tüüp	Suurus	Arvukus (sügavus)	Teostaja
<b>Sidney,</b> Austraalia	tööstuslik pinnas	< 1 mm	300 – 67500 mg kg <sup>-1</sup>	Fuller and Gautam (2016)
<b>Šveits</b>	üleujutus pinnas	< 2 mm	55,5 mg kg <sup>-1</sup> (0 – 5 cm) 593 N kg <sup>-1</sup> (0 – 5 cm)	Scheuerer and Bigalke (2018)
<b>Melipilla,</b> Tšiili	põllumajandusmaa	< 1 mm	0,57 – 12,9 mg kg <sup>-1</sup> ( 0 – 25 cm)	Corradini et al. (2019b)
<b>Shanghai,</b> Hiina	põllumajandus muld	20 µm – 5 mm	4,5 ± 1,2 N kg <sup>-1</sup>	Lv et al. (2019)
<b>Loess Plateau,</b> <b>Hiina</b>	põllumajandusmaa, viljapõld, rohema	< 5 mm	40 ± 126 – 320 ± 329 N kg <sup>-1</sup> (0–10 cm) 8 ± 25 – 540 ± 603 mg kg <sup>-1</sup> (0 – 10 cm) 80 ± 193 – 120 ± 169 N kg <sup>-1</sup> (10 – 30 cm) 24 ± 51 – 460 ± 735 mg kg <sup>-1</sup> (10–30)	Zhang et al. (2018)
<b>Shandong</b> provints, Hiina	ranniku pinnas	< 5 mm	1,3 – 14, 712,5 N kg <sup>-1</sup> (0–2 cm)	Zhou et.al (2018)
<b>Yunnan</b> provints, Hiina	põllumaa, metsa puhvertsoon	0,05 – 10 mm	<b>7100 – 42960 N kg<sup>-1</sup></b> <b>(0–10 cm)</b>	Zhang and Liu (2018)

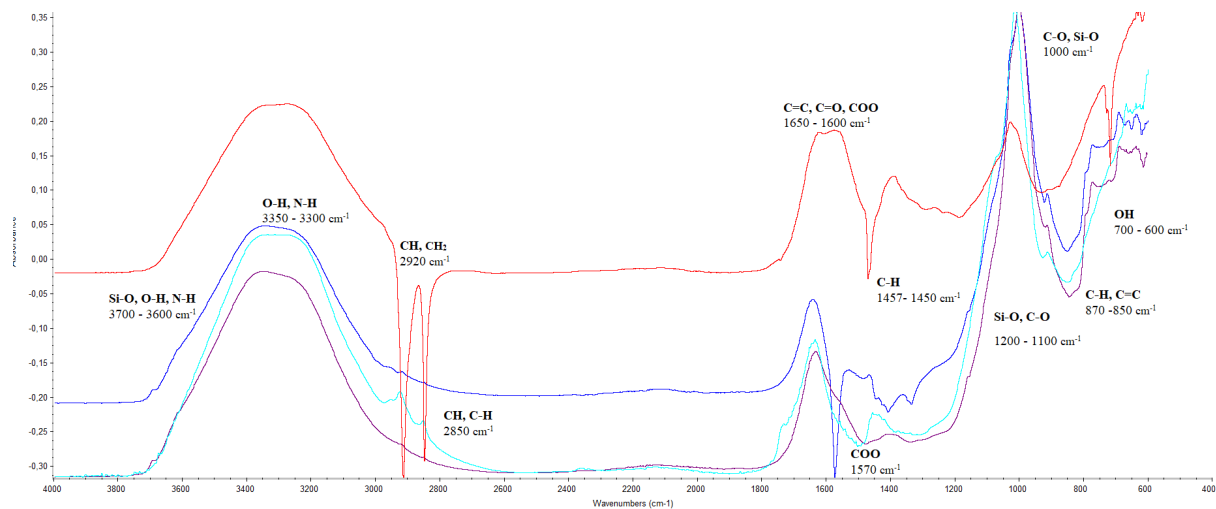
## 4.2 Määramised laboris – niiskete muldade proovide tulemused

Graafikul on näha kõikide mullatüüpide neeldumised ja selle intensiivsus. Võrdluseks on võetud keskmine neljast erinevast tulemusest (iga muld oli alguses jaotatud neljaks võrdseks osaks). Nagu näha, siis neeldumine on kõige intensiivsem 3350 — 3300  $\text{cm}^{-1}$  lainepikkuse (ing k *Wavenumbers*) juures, mis on iseloomulik kõigile kolmele uuritud muldadele, lisaks ka puhastatud graanulite sees on hulga O–H aatomeid (helesinine joon graafikul), kuna sai silmaga kindlaks teha, et graanulite sees oli niiskust. Kõige intensiivsem neeldumine toimub punases joonel, so loodusliku mulla keskmine proov. Reeglina looduslikus mullas ei tohiks mikroplasti olla, kuna ainsaks inim mõjuks on kord aastas heina niitmine. Küll aga esinevad lainepikkustel intensiivsem neeldumine looduslikel ühenditel nagu akrüülrühmad ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), lisaks karboksüülhapped ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COO}$ ).

FTIR spektroskoopia määrab keemilisi ühendeid, mis võivad kuuluda erinevatesse C ühenditesse, mis võivad olla erinevate omadustega ja keerulise keemilise struktuuri ja ülesehitusega. Neeldumine (ing k *Absorbance*) on seda intensiivsem, mida polaarsem on aatomite vaheline keemiline side (Pärnpuu 2019).

Üldiselt on aiast, aia lillepeenralt võetud muldadel ning kõrvaldatud graanulil sarnane neeldumise intensiivsus. Näiteks 1650  $\text{cm}^{-1}$  lainepikkuse juures on selgelt näha karboksüülhapete neeldumist (plasti graafikus viitab mikroplastile piik 1700  $\text{cm}^{-1}$ ), mis võib viidata mikroplasti iseloomulikele süsiniku ja vesiniku aatomite olemasolule. Samuti võib tähele panna, et neeldumine lainepikkuste 1100 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  juures iseloomustab kõigi kolme uuritud niiskete proovide juures savimineraalide ja silikaatide olemasolu.

Saadud tulemuste põhjal võib järeldada, et otsitavate polümeeride nagu  $\text{C}_3\text{H}_6$  – polüpropüleen ning  $\text{C}_2\text{H}_4$  – polüetüleen ning  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}$  – polüamiid esinevad uuritud proovides lainepikkuste 1650 ja 850 – 870  $\text{cm}^{-1}$  juures (Joonis 3). Mikroplast koosneb süsiniku ja vesiniku aatomitest, mis esinevad ka erinevate plasti graafikus. Põhjalikku mikroplasti liigi tuvastamiseks on vaja läbi teha keemiline uuring, mis ei olnud antud töö eesmärgiks.



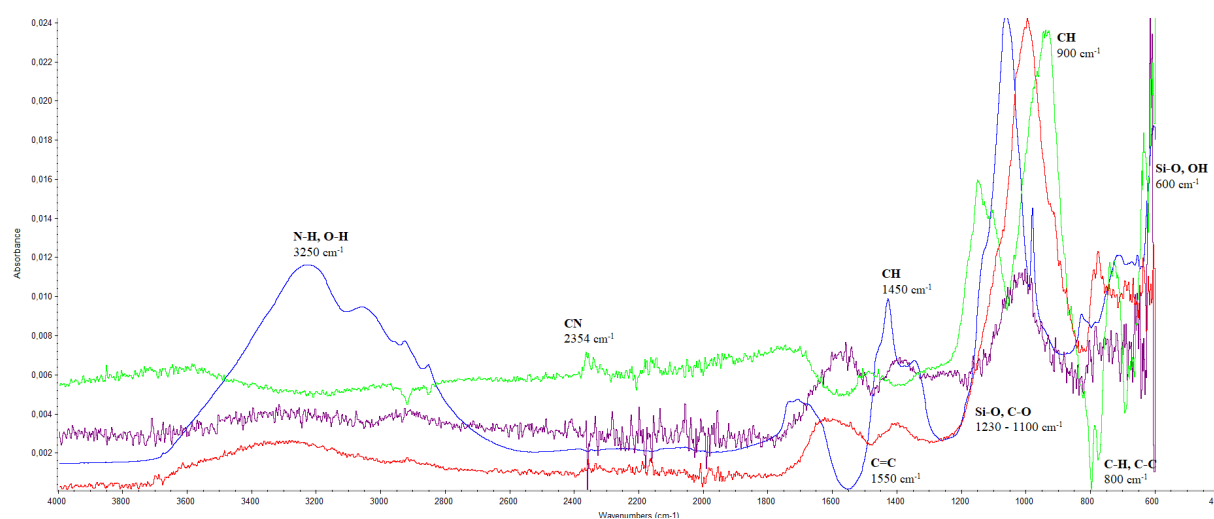
**Joonis 3.** Niiskete muldade keskmised tulemused ja lainepikkuste selgitused (punane joon – looduslik muld, sinine joon – lillepeenra muld, helesinine joon – niiske kõrvaldatud graanul, lilla joon – aiamuld).

Kui võtta arvesse, et muld koosneb peamiselt mineraalsest osast ja minimaalselt orgaanilisest osast, siis üsna hästi kirjeldab seda neeldumine, mis esines lainepikkuste 400-700  $\text{cm}^{-1}$  vahemikus ning on iseloomulik kolmele uuritud niiskete muldadele ning graanulile.

### 4.3 Määramised laboris – kuivade muldade proovide tulemused

Üldiselt saab väita, et ka kuivade proovide keskmised tulemused on kõigil kolmel mullal sarnased, kuid esineb erinevusi neeldumises ehk aatomite vahelises sidemes. Näiteks on aiast võetud mullas neeldumine  $1230 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  lainepikkuse juures väiksem kui lillepeenrast võetud mullas ja looduslikus mullas – savimineraalide olemasolu aiast võetud mullast on väiksem kui teistel muldades. Puhastatud dest. veega graanulis on rohkem O-H aatomeid, kuna vesi jäi alles puhastamise käigus. Neeldumine  $1230 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  lainepikkuse juures on väga intensiivne graanulil, lillepeenrast võetud mullal ja looduslikul mullal, see tähendab, et C-O aatomite vaheline side on tugevalt polaarne. Kui võrrelda erinevate plastide tulemusi, siis ka muldades esinevad sarnased piigid  $1550, 1450, 900, 800 \text{ cm}^{-1}$  ning on võimalik tuvastada vesiniku ja süsiniku aatomeid. Antud aatomid viitavad mikroplasti olemasolu puhastatud graanulites ehk väetises, lillepeenrast võetud mullas ning aiast võetud mullas.

Kui võrrelda kuivade ja niiskete muldade proovide tulemusi, siis niisketele proovidel on neeldumine intensiivsem. Nagu eelpool mainitud, siis FTIR analüüsi täpsemad tulemused on kuiva proovi puhul. Vesi, mis seondub vesiniku aatomitega, laiendab polaarsete rühmade neeldumisi, (C-O-H, C-O-C) ja loob laia ja intensiivse neeldumisega tausta, mille tagajärjel jäävad ülejäänud piigid varju (Shanks 2014).



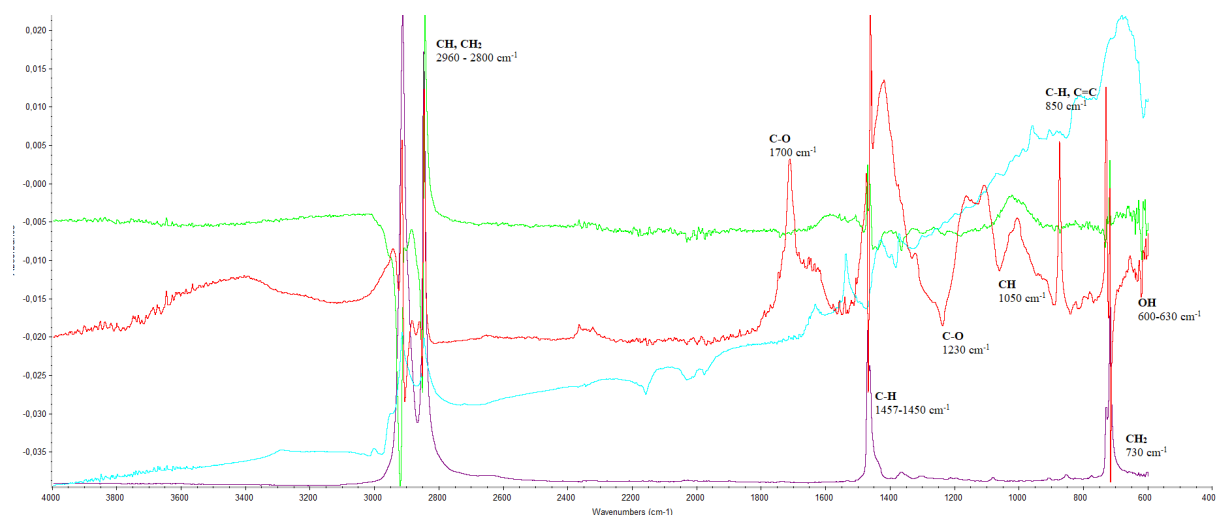
**Joonis 4.** Kuivade proovide keskmised tulemused ja lainepikkuste selgitused (sinine joon – dest. veega puhastatud graanul, roheline joon – looduslik muld, lilla joon – aiast võetud muld, punane joon – lillepeenrast võetud muld).

Vesinikuga seotud aatomid laiendavad seotud vibratsiooni piike, näiteks O-H ja COOH või C-O-C koos HO-ga. OH piik ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) ja C-O piik ( $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ) laienevad ja võivad varjata oma läheduses teisi piike, mis võivad tekkida mittepolaarsetest rühmadest. Molekulide vahelised sidemed vibreerivad ning võnguvad infrapuna kiirguse toime all. Molekulide vaheliste sidemete vibratsiooni tagajärjel liiguvad aatomid rohkem ning seetõttu on samast funktsionaalsest rühmast tingitud tippudel erinevates molekulides nihked. Polaarse rühmade vesiniksidemed võivad põhjustada samas molekulis teiste seotud rühmade nihkeid. Molekulide vaheline side liigutab vibratsiooni tagajärjel teisi lähedal asuvaid aatomeid/sidemeid (Shanks 2014).

#### **4.4 Määramised laboris – erinevate plastide proovide tulemused**

Graafikul on puhta plastipuru (roheline joon), kilekotti tükki (punane joon), rehvipuru (helesinine) ja puhta PE plasti (lilla joon) tulemused. Kolme proovi intensiivsem neeldumine toimub lainepikkuse  $2960 - 2800\text{ cm}^{-1}$  juures, mis viitab kindlasti plasti aatomitele, esineb eelkõige puhta PE plasti näidises, plasti segus ning kilekotti tükkis (100% polüetüleen). Küll aga rehvipuru neeldumine selles samas vahemikus on kõvasti allpool ning hakkab tõusma  $850\text{ cm}^{-1}$  lainepikkusel, kus samuti esinevad vesiniku ja süsiniku aatomid. Kõige rohkem viitab mikroplastile juhuslikult võetud kilekotti tükk, sellele järgneb plastipuru, kuna neeldumise efektiivsus on nendel kahel proovidel suurem. Võib märgata, et erinevate plasti liikide neeldumine on efektiivsem, kui uuritud muldades. Põhjuseks on asjaolu, et igale molekulstruktuuri fragmendile on iseloomulik talle omane võnkumine ja seega ka neeldumisala infrapuna spektris.





**Joonis 5.** Erinevate plasti liikide tulemused ja lainepikkuste selgitused (roheline joon – plastipuru, punane joon – juhuslikult võetud kilekotti tükk, helesinine joon – rehvipuru, lilla joon – puhas PE plast).

## 5. KOKKUVÕTE

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida, kuidas peamiselt mikroplast mulda satub ning millest see koosneb ning kuidas saab mikroplasti olemasolu kindlasti teha. Saadud FTIR analüüsi käigus infrapuna spektrite alusel katsetati silikaatide ja mineraalide klassifitseerimise võimalikkust kasutades FTIR meetodit ning uurides erinevaid kirjandusallikaid.

Kokku uuriti kolm mulda – aiast võetud lillepeenra muld, aiamuld ning looduslik muld. Lisaks uuriti juhuslikult võetud kilekotti tükki koostist, puhta PE plasti näidist, rehvipuru ja plastipuru. Kõige kolme uuritud muldade neeldumise intensiivsus toimus lainepikkuse 1000 – 1002  $\text{cm}^{-1}$  juures, mis näitab polüsahhariidide C-O poolt tingitud neeldumisi. Lainepikkuse 3700-3600  $\text{cm}^{-1}$  juures neelduvad ka savimineraalides olevad Si - O rühmad. Kõigil kolmel mullal esines niiskel proovil intensiivsem neeldumine 3500 – 3300  $\text{cm}^{-1}$  juures, mis näitab hüdroksüülrühmade esinemist ning vastupidi kuival proovil oli neeldumine selles samas vahemikus väiksem. Kuivade ja niiskete proovide vahe tuleb sellest, et niisketes proovides molekulide vahelised sidemed vibreerivad ning võnguvad infrapuna kiirguse toime all. Molekulide vaheliste sidemete vibratsiooni tagajärjel liiguvad aatomid rohkem ning seetõttu on samast funktsionaalsest rühmast tingitud tippudel erinevates molekulides nihked. Teiste aatomite roll nende võnkumiste juures ei ole märkimisväärne. Molekulide vaheline side liigutab vibratsiooni tagajärjel teisi lähedal asuvaid aatomeid/sidemeid.

Võib oletada, et lillepeenra ja aia muldades esineb vähem või rohkem mikroplasti, kuna saadud tulemuste alusel on näha, et piikide tõlgendused viitavad vesiniku ja süsiniku aatomitele. Looduslikus mullas ei tohiks mikroplasti olla, kuna antud muld on pärit looduslikult rohumaalt, kus ainsaks inim mõjuks on kord aastas heina niitmine. Küsimus on selles, millised looduslikud ühendid võivad anda sarnase piigi. Antud juhul tegu võib olla mineraalidega kui ka huumusainetega loodusliku mulla puhul. FTIR meetodi abil sai selgelt tuvastada mikroplastile iseloomulikud süsiniku ja vesiniku aatomid kilekotti tükkis ja puhas PE plastis, mille koostis oli eelnevalt teada. Tehtud katsed näitavad, et FTIR meetodit on võimalik kasutada erinevate

keemiliste ühendite määramiseks, sh mikroplastile viitavaid aatomeid, kuid täpsema plastiliigi tuvastamiseks on vajalik teostada keemilist analüüsi.

Mikroplastiline reostus vee keskkondades (eriti ookeanides) on põhjustanud ülemaailmset muret, samas kui põllumajanduslik muld on palju vähem teaduslikku tähelepanu pööranud. Põllumajandus mulla mikroplastilise reostuse teadmistes on endiselt puudujääke ja paljud küsimused on endiselt ebaselged. See tähendab, et enne mulla mikroplastilise uuringu tuvastamiseks tuleks läbi viia palju rohkem uuringuid, kui neid seni on tehtud.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- Bruckman, V.J., Wriessnig, K.** (2013). Improved soil carbonate determination by FT-IR and X-ray analysis. – *Environmental Chemistry Letters* 11: pp 65–70 (23.04.2021).
- Calderón, F.J., Reeves, J.B., Collins, H.P., Paul, E.A.** (2011). Chemical differences in soil organic matter fractions determined by diffuse-reflectance mid-infrared spectroscopy. – *Soil Science Society of America Journal* 75: pp 568–579 (26.04.2021).
- Corradini, F., Casado, F., Leiva, V., Lwanga, E., Geissen, V.** (2020). Microplastics occurrence and frequency in soils under different land uses on a regional scale. *Science of the Total Environment* 752 (2021) 141917. the Netherlands, Chile, Mexico, pp 1– 9. (17.03.2021).
- Fernández-Getino, A.P., Hernández, Z., Buena, A. P., Almendros, G.** (2010). Assessment of the effects of environmental factors on humification processes by derivative infrared spectroscopy and discriminant analysis. – *Geoderma* 158: pp 225-232 (28.04.2021).
- Haberhauer, G., Gerzabek, M.H.** (1999). Drift and transmission FT-IR spectroscopy of forest soils: an approach to determine decomposition processes of forest litter. – *Vibrational Spectroscopy*. 19: pp 413–417 (29.04.2021).
- Jacques, O., Prosser, R.S.** (2020). A probabilistic risk assessment of microplastics in soil ecosystems. *Science of the Total Environment* 757 (2021) 143987. France, Canada, pp 1 – 14. (15.03.2021).
- Janik, L. J., Skjemstad, J., Shepherd, K., Spouncer, L.** (2007). The prediction of soil carbon fractions using mid-infrared-partial least square analysis. – *Australian Journal of Soil Research* 45(2), pp 73- 81 (27.04.2021).
- Jung, M., Horgen, F., Orski, S., Rodriguez, V., Beers, K., Balazs, G., Jones, T., Work, T., Brignas, K., Royer, S., Hyrenbach, D., Jensen, B., Lynch, J.** (2018). Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. – *Marine Pollution Bulletin* 127 (2018: pp 704–716 (28.04.2021).

Jäätmeseadus. (vastu võetud 28.01.2004, muudetud, täiendatud, viimati jõustunud 01.01.2021. – Riigi Teataja. <https://www.riigiteataja.ee/akt/114062013006?leiaKehtiv> (20.02.2021).

**Kaiser, M., Walter, K., Ellerbrock, R.H., Sommer, M.** (2011) Effects of land use and mineral characteristics on the organic carbon content, and the amount and composition of Na-pyrophosphate-soluble organic matter, in subsurface soils. – *European Journal of Soil Science* 62: pp 226–236 (26.04.2021).

**Keskkonnaministeerium.** (2021). Rehvid ja vanarehvid. [veebileht] <https://www.envir.ee/et/eesmargid-tegevused/jaatmed/tootjavastutus-ja-probleemtooted/rehvid-ja-vanarehvid> (27.04.2021).

**Kotkas, M.** (2016). Mürgine mikroplast – teekond sinu dušigeelist merre ja sealt sinu taldrikule. – *Eesti Roheline liikumine*. [e-ajakiri] <https://bioneer.ee/murgine-mikroplast--teekond-sinu-dušigeelist-merre-ja-sealt-sinu-taldrikule> (10.02.2021).

**Kundla, K.** (2016). Silikaatide analüüsimine ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil. Tartu Ülikool. 76 lk (23.04.2021).

**Li, J., Song, Y., Cai, Y.** (2019). Focus topics on microplastics in soil: Analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks. *Environmental Pollution* 257 (2020) 113570. China. pp 1 – 12. (16.02.2021).

**Lind, K., Turov, P., Lips, I.** (2018). Mikroplastiku allikad ja levikuteed Eesti rannikumerre, potentsiaalne mõju pelaagilistele ja bentilistele organismidele. Tallinn: Tallinna Tehnikaülikool meresüsteemide instituut. [https://www.envir.ee/sites/default/files/emkf\\_mikroprugi\\_i\\_etapi\\_aruanne.pdf](https://www.envir.ee/sites/default/files/emkf_mikroprugi_i_etapi_aruanne.pdf) (10.02.2021).

**Margenot, A.J., Calderón, F. J., Goyne, K. W., Mukome, F.N.D., Parikh, S. J.** (2017). IR Spectroscopy, Soil Analysis Applications. – *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* 2: pp 448–454 (27.04.2021).

Plantscienceoou. Mikroplast plastikosakesed. [veebileht]. <https://et.plantscienceoou.com/microplastics-plastic-particulate#menu-2> (24.04.2021).

**Pärnpuu, S.** (2019). Mulla orgaanilise aine koostis sõltuvalt mullaliigist ja väetamisest. Eesti Maaülikool. 51 lk (25.04.2021).

- Root, T. (20. september 2019).** Tires: The plastic polluter you never thought about. – *NATIONAL GEOGRAPHIC*. <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/tires-unseen-plastic-polluter> (16.02.2021).
- Senesi, N., D’Orazio, V., Ricca, G. (2003).** Humic acids in the first generation of Eurosoils. – *Geoderma* 116: pp 325-344 (27.04.2021).
- Shanks, R. (2014).** ResearchGate. Do we need to dry the flour competely before using FTIR? [veebileht] <https://www.researchgate.net/post/Do-we-need-to-dry-the-flour-competely-before-using-FTIR> (18.05.2021).
- Tumanov, T. (2017).** Kanepi – ja puidujahuga plastkomposiitide füüsikalised ja mehhanilised omadused. Tallinna Tehnikaülikool. 44 lk (27.04.2021).
- Yang, L., Zhang, Y., Kang, S., Wang, Z., Wu, C. (2021).** Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk. *Science of the Total Environment* 780 (2021) 146546. China. pp 1 – 17. (23.04.2021).

**LISAD**

LISA 1. FTIR spektroskoopia lainepikkuste neeldumised, neeldumiste intensiivsus, keemilise ühendide sidedus ja kasutatud allikad

LAINEPIKKUS CM <sup>-1</sup>	SIDESUS	FUNKTSIONAALNE RÜHM	ALLIKAS
3700 – 3600	Si – O – H, N–H	savimineraalid, hüdroksüülrühmad, amiidid	(Kundla, 2016)
3350 –3300	O – H, N – H, OH	hüdroksüülrühmad, amiidid, alkoholid, karboksüülid	(Margenot <i>et al.</i> , 2017); (Senesi <i>et al.</i> , 2003); (Fernández-Getino <i>et al.</i> , 2010)
2960 – 2800	CH, CH <sub>2</sub> C–H	alküülrühm	(Haberhauer & Gerzabek, 1999); (Janik <i>et al.</i> , 2007); (Melissa <i>et al.</i> , 2017)
1700 –1600 1593 – 1570	C=C, C=O, C–O COO	karboksüülhapped	(Simon <i>et al.</i> , 2020)
1457 – 1450	C–H	karbonaadid	(Simon <i>et al.</i> , 2020); (Melissa <i>et al.</i> , 2017)
1380 –1360	C–H, C – CH <sub>3</sub>	karbonaadid	(Simon <i>et al.</i> , 2020)
1230 – 1100	Si–O – Si, C–O	savimineraalid	(Simon <i>et al.</i> , 2020); (Melissa <i>et al.</i> , 2017)
1005– 1000	C – O, Si – O	polüsahhariidid, savimineraalid	(Margenot <i>et al.</i> , 2017); (Kundla, 2016); (Fernández-Getino <i>et al.</i> , 2010)
900 870 – 850	CH C – H, C=C, CaCO <sub>3</sub>	aromaatsed, kaltsiit	(Melissa <i>et al.</i> , 2017); (Calderón, <i>et al.</i> , 2011); Kaiser, <i>et al.</i> , 2011); (Senesi <i>et al.</i> , 2003); Bruckman & Wriessnig, 2013)
800	C – C, C–H	amiidid, karbonaadid	(Jung <i>et al.</i> , 2018)
700 – 600	OH	alkoholid, karboksüülid	(Margenot <i>et al.</i> , 2017)
600 – 400	Si – O; OH	savimineraalid, karboksüülid	(Margenot <i>et al.</i> , 2017); (Melissa <i>et al.</i> , 2017)



**Lihtlitsents lõputöö salvestamiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks ning  
juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta**

Mina, \_\_\_\_\_ Karoliina Sreiberg \_\_\_\_\_,  
(*autori nimi*)  
sünniaeg \_\_\_\_\_ 18.07.1997 \_\_\_\_\_,

1. annan Eesti Maaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda koostatud lõputöö  
\_\_\_\_\_ Mikroplast mullas \_\_\_\_\_,  
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja(d) on \_\_\_\_\_ Endla Reintam \_\_\_\_\_,  
(*juhendaja(te) nimi*)

- 1.1. salvestamiseks säilitamise eesmärgil,
- 1.2. digiarhiivi DSpace lisamiseks ja
- 1.3. veebikeskkonnas üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Lõputöö autor

Tartu, 25.05.2021

**Juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta**

Luban lõputöö kaitsmisele.

\_\_\_\_\_  
(*juhendaja nimi ja allkiri*)

\_\_\_\_\_  
(*kuupäev*)

\_\_\_\_\_  
(*juhendaja nimi ja allkiri*)

\_\_\_\_\_  
(*kuupäev*)